

助成番号：191

## カラマツ樹皮の化学原料としての完全利用

奥 山 寛

農産化学科林産化学研究室

### 1. 目 的

カラマツはこれまで十勝地方で最も多く造林されてきた樹種で、今後多量の生産が見込まれている。このためカラマツの有効で高付加価値の利用が望まれ、材では種々の加工法が開発されている。しかるに、カラマツ樹皮は、組織中に存在する紡錘形の厚壁細胞のため、十勝地方の樹皮の最大用途である家畜敷き料としての利用もできず、有効利用の開発が特に望まれている。

このためこの研究は、カラマツ樹皮を段階的に処理し、完全利用することを目的とするが、ここで開発された方法は他の樹種の樹皮や稲藁、麦稈等の農産廃棄物にも応用できると思われる。

### 2. 方 法

(1) 試料：7月末に伐採されたカラマツを剥皮し、樹皮部最内のコルク層で未着色の生活組織である内樹皮部と着色の外樹皮部に分離し、試料とした。

(2) 抽出：有機溶媒（アルコール：ベンゼン 1：2v/v）、熱水、1%苛性ソーダの順で順次抽出を行った。

(3) 酵素糖化：抽出済み試料は*Trichoderma*より生産された酵素セルラーゼ・オノヅカ R-10を用いて糖化处理を行った。

(4) 高温水蒸煮：外樹皮部は酵素糖化がされにくいので、高温での水蒸煮により低分子化し、有効な化学原料とすることを考えた。

### 3. 結 果

有機溶媒、熱水、1%苛性ソーダで順次抽出の結果および抽出済み試料を構成する中性多糖類とリグニンの値を第1表に示した。

第1表 樹皮の化学組成（絶乾試料に対する%）

| 試料  | 抽出物        |      |         | 中性多糖類 |      |       |      |      |        |      | リグニン |      |
|-----|------------|------|---------|-------|------|-------|------|------|--------|------|------|------|
|     | アルコール・ベンゼン | 熱水   | 1%苛性ソーダ | 合計    | ラムナン | アラビナン | キシラン | マンナン | ガラクトタン | グルカン |      | 合計   |
| 外樹皮 | 10.7       | 8.8  | 27.5    | 47.0  | 0.1  | 1.0   | 2.3  | 3.1  | 1.0    | 20.7 | 28.2 | 22.6 |
| 内樹皮 | 14.4       | 13.3 | 29.1    | 56.8  | 0.1  | 1.2   | 3.2  | 3.0  | 1.2    | 26.5 | 35.2 | 7.5  |

(1) 有機溶媒抽出物：アルコール・ベンゼンの混合溶媒による抽出物量は内樹皮、外樹皮とも10%を越え、材に比して多い。外樹皮ではアビエチン酸を主体とするテルペノイド化合物や赤色素のアントシアニンなどのフラボノイド化合物、内樹皮ではカテキン類やフェノール配糖体など多様な成分が抽出された。

(2) 熱水抽出物：熱水抽出物は外樹皮では約9%であるが内樹皮では13%を越える。この成分の主体はカテキンの重合体であるいわゆる縮合型タンニンであった。

(3) 1%苛性ソーダ抽出物：内樹皮、外樹皮とも約30%がこの処理でアルカリ加水分解され抽出された。外樹皮はコルク層を形成するスベリンの分解成分であるオキシ脂肪酸を含むが、大部分は高分子のフェノール成分であった。

(4) 酵素糖化：抽出済み試料を酵素濃度0.2%および0.4%で40℃、54時間糖化处理した結果を第2表に示した。内樹皮では抽出済み試料の約50%、含有する多糖に対する割合としては約70%が

第2表 セルラーゼによる糖化率、40℃、54時間  
（全抽出済み試料に対する%）

| 試料  | 酵素濃度 |      |
|-----|------|------|
|     | 0.2% | 0.4% |
| 外樹皮 | 6.1  | 6.4  |
| 内樹皮 | 46.9 | 50.5 |
| 材   | 1.9  | 1.8  |

糖化されることがわかった。しかし外樹皮では材と同じように糖化されにくかった。

(5) 高温水蒸煮：有機溶媒抽出済みの外樹皮を高温水蒸煮により分解した結果を第3表に示した。240℃、1時間の処理により約30%が水可溶となり溶出する。続くジオキサン抽出で約10%が抽出され、計40%近くが低分子化されることがわかった。

第3表 高温水蒸煮による分解率（アルコール・ベンゼン抽出済み試料に対する%）

|                  | 蒸煮時間<br>抽出画分 | 30 分 |       |      | 1 時間 |       |      | 2 時間 |       |      |
|------------------|--------------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|
|                  |              | 熱水   | ジオキサン | 合計   | 熱水   | ジオキサン | 合計   | 熱水   | ジオキサン | 合計   |
| 蒸<br>煮<br>温<br>度 | 160℃         | 13.7 | 7.5   | 21.2 | 18.2 | 9.6   | 27.8 | 18.6 | 10.0  | 28.6 |
|                  | 180℃         | 16.8 | 7.7   | 24.5 | 22.3 | 10.2  | 32.5 | 17.9 | 10.7  | 28.6 |
|                  | 200℃         | 18.0 | 11.4  | 29.4 | 23.8 | 11.5  | 35.3 | 21.3 | 15.7  | 37.0 |
|                  | 220℃         | 24.5 | 11.9  | 36.4 | 25.3 | 12.1  | 37.4 | 22.3 | 15.6  | 37.9 |
|                  | 240℃         | —    | —     | —    | 29.3 | 9.5   | 38.8 | —    | —     | —    |
|                  | 260℃         | —    | —     | —    | 38.7 | 9.6   | 48.3 | —    | —     | —    |

#### 4. 考 察

(1) 有機溶媒により抽出される成分は多様な有用化合物を含む。特に赤色色素のアントシアニンや、フラボノール配糖体で薬理効果のあるルチンなどはファインケミカルズとしての利用が有望であるが、これらの成分の効率のよい分離法の確立が必要である。またモノテルペンのアビエチン酸なども樹脂石鹼などの原料として有効に利用できる。

(2) 熱水抽出物の主体はカテキンの重合体であるいわゆる縮合型タンニンである。少量のフェルラ酸などの低分子フェノールや、低分子の多糖を含むがこのままで十分プラスチックや接着剤用のフェノール原料として利用できる。

(3) アルカリ処理液中には、外樹皮のコルク層を形成するスベリンの分解成分であるオキシ脂肪酸が含まれるが、これは中性では水に難溶であるので容易に分画でき、界面活性剤などとして利用できると思われる。他の大部分は高分子のフェノール成分で、この画分はアルカリ処理中に再重合を起こしている部分が多いと考えられ、プラスチックや接着剤の原料として利用できる。

(4) 内樹皮をセルラーゼにより糖化し、生成された糖液は、アルコールの製造や酵母の生産に用いることができる。

(5) 外樹皮の高温水蒸煮により低分子化されて水で抽出された画分の主成分は糖であり、上記と同じようにアルコールや酵母の生産に用いられる。また、ジオキサンで抽出された画分は、スベリンの成分であるオキシ脂肪酸とフェノール成分で、界面活性剤や合成高分子の原料として利用できる。

(6) 糖化処理や高温水蒸煮処理などの残渣は、大部分がリグニンで、このままでプラスチックの増量剤として利用できると思われる。また、このリグニンは、さらに熱分解や水素添加分解することなどが有効と考えられ、今後の検討課題である。